

BEST AVAILABLE COPY

19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11) 1568 03

Int.Cl.³ 3(51) C 07 C 69/18
C 07 C 67/08

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

21) WP C 07 C/ 2281 58 0

(22) 10.03.81

(44) 22.09.82

- 71) siehe (72)
72) GAWRIKOW, AXEL,DIPL.-ING.;HEIN, MARGIT;REKLAT, DIETER,DIPL.-CHEM.;
THOMS, KLAUS,DIPL.-ING.;DD;
73) siehe (72)
74) P. KOLBERG, VEB BERLIN-CHEMIE, ABT. F. FOS, 1199 BERLIN, GLIENICKER WEG 125-127

54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TRIACETIN (GLYCEROLTRIACETAT)

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Triacetin aus Glycerol und Essigsaeureanhydrid im Molverhaeltnis 1:1,5. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß keine Abfallessigsaeure entsteht und der Catalystor mehrfach wiedereinsetzbar ist und dabei mit kurzen Reaktionszeiten zu hohen Ausbeuten an Triacetin mind. 94 % d. Th., bezogen auf Glycerol und einen hohen Estergehalt des Produktes (Triaeetingehalt mind. 99%) uehrt. Das Verfahren besteht aus 2 Teilschritten. 1. Teilschritt: Umsetzung von Glycerol mit Essigsaeure im Molverhaeltnis 1:3 unter staendiger Wasserentfernung mittels Schleppmittelrektifikation im Ruehrkesselreaktor mit aufgesetzter Kolonne. 2. Teilschritt: Fortfuehrung der Reaktion mit Essigsaeureanhydrid im Molverhaeltnis 1:1,5 bis zum vollstaendigen Umsatz mit anschließender destillativer Abtrennung der im 2. Teilschritt entstehenden 1,5 Molen Essigsaeure gemeinsam mit den nicht verbrauchten 1,5 Molen Essigsaeure des 1. Teilschrittes aus dem Reaktionsgemisch im Duennschichtverdampfer und Wiedereinsatz im 1. Teilschritt des Folgeansatzes.

Verfahren zur Herstellung von Triacetin (Glyceroltriacetat)

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Triacetin aus Glycerol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von sauren Katalysatoren, bei dem keine Abfallessigsäure entsteht, das den mehrfachen Wiedereinsatz des Katalysators ermöglicht, dabei hohe Ausbeuten an Triacetin mit einem hohen Estergehalt sichert und lange Reaktionszeiten vermeidet.

Das nach diesem Verfahren hergestellte Triacetin ist für technische Zwecke, z. B. als Härterkomponente für bestimmte Formsandbinder, einsetzbar. Um höheren Qualitätsansprüchen (Pharmazie, Lebensmittel- und Genußmittelindustrie) zu genügen, muß es durch spezielle Operationen gereinigt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die technischen Synthesen zur Herstellung von Triacetin, ausgehend vom Glycerol, verwenden als Acetylierungsmittel

1. Essigsäure oder
2. Essigsäureanhydrid.

Zu 1.:

Bei der Umsetzung mit Essigsäure werden zur Wasserentfernung zwei Verfahren angewendet:

- Zum Einsatz kommt ein beträchtlicher Überschuß an Essigsäure, die als Schleppmittel wirkt und zusammen mit dem entstehenden Reaktionswasser destillativ abgetrennt wird. Bei einer derart durchgeführten Triacetinsynthese aus Glycerol und Essigsäure sind die dabei anfallende wasserhaltige Essigsäure, die in dieser Form im Prozeß nicht mehr einsetzbar ist, und die

langen Reaktionszeiten von Nachteil.

- Durch Zusatz eines Stoffes, der mit Wasser nicht mischbar ist, wird das in der Triacetinsynthese entstehende Wasser als Azeotrop durch eine einfache Destillation abgetrennt und die schleppmittelreiche Phase nach Phasentrennung in den Prozeß wieder zurückgeführt. Die mit relativ großen Mengen Essigsäure (z. B. 60 Ma.-% bei Einsatz von Toluol als Schleppmittel) belastete Phase ist in der anfallenden Form für den Prozeß nicht mehr nutzbar und wird verworfen bzw. ist in einem zusätzlichen Prozeß aufzuarbeiten. Die Abfall-essigsäure belastet nicht nur die Umwelt, sondern ist auch materialökonomisch von Nachteil. Der durch diese Verfahrens-gestaltung, beispielsweise bei Einsatz von Toluol, notwendige Mindestüberschuß Essigsäure zur Verlustdeckung beträgt über 50 %, sichert aber nur Ausbeuten, bezogen auf Glycerol, von 70 ... 75 % d. Th. Um auf Ausbeuten über 90 % zu kommen, sind Essigsäureüberschüsse von 100 % und mehr erforderlich.

Zu 2.:

Im zweiten, häufig angewendeten Verfahren wird Glycerol mit mindestens 3 Molen Essigsäureanhydrid pro Mol Glycerol umgesetzt. Nachteilig ist hierbei der Anfall erheblicher Mengen Essigsäure als Ab- oder Nebenprodukt, das die Umwelt, zumindest jedoch die Materialökonomie belastet.

Auch eine Kombination der beiden vorgenannten Verfahren gemäß DD 134 867 erfordert noch einen erheblichen Überschuß an Acetylierungsmittel, das zum überwiegenden Teil als verwässerte Essigsäure (Wassergehalt: 16 Ma.-%) den Prozeß verläßt und als Abprodukt Umwelt und Materialökonomie belastet.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Triacetin aus Glycerol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Katalysatoren, das den Anfall von Abfall-essigsäure im Verfahren völlig vermeidet, den mehrfachen Wiedereinsatz des Katalysators ermöglicht, damit gegenüber dem Stand der Technik materialökonomische Vorteile bietet und die Umweltbelastung vermeidet. Dabei bietet das neue Verfahren hohe Ausbeuten an Triacetin mit einem hohen Estergehalt und vermeidet zugleich die dem Essigsäure- und dem kombinierten Verfahren eigenen langen Reaktionszeiten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Triacetin, in dem man 1 Mol Glycerol in Gegenwart saurer Katalysatoren, vorzugsweise Schwefelsäure, mit 1,5 Molen Essigsäureanhydrid umsetzt.

Erfindungsgemäß wird in einem Rührkesselreaktor mit aufgesetzter Kolonne 1 Mol Glycerol zunächst mit 3 Molen Essigsäure, die während des weiteren Prozesses anfallen, partiell bei einer Reaktionstemperatur zwischen 100 °C und 125 °C und zweckmäßig gewähltem Systemdruck am Siedepunkt des Reaktionsgemisches verestert und das dabei gebildete Wasser durch Zusatz eines Schleppmittels, z. B. Toluol, rektifikativ bei einem zweckmäßig gewähltem Rücklaufverhältnis und einer Kopftemperatur von beispielsweise 84,1 °C (Siedetemperatur des Azeotrops Wasser/Toluol) bei $p = 0,101 \text{ MPa}$ (760 Torr) abgetrennt. Dabei wird die schleppmittelreiche Phase nach Trennung in einem Dekantiergefäß kontinuierlich auf den Kopf der Kolonne zurückgeführt, während die wässrige Phase (Essigsäurekonzentration unter 1 %) verworfen wird. Sobald 50 % der Gesamtwassermenge gebildet und abgeschieden sind (die Konzentration des Zwischenproduktes Diacetin geht zu diesem Zeitpunkt über ein Maximum), erfolgt die Zugabe der 1,5 Mole Essigsäureanhydrid, dessen Umsetzung mit Glycerol wesentlich schneller verläuft und somit die langsam weiterlaufende Reaktion mit Essigsäure überdeckt. Dieser Verfahrensschritt läuft ebenfalls am Siedepunkt des Reaktionsgemisches, jedoch ohne überlagerte Rektifikation ab. Die

entstandene Essigsäure (1,5 Mole) und der anfangs eingesetzte Essigsäureüberschuß (1,5 Mole) werden anschließend im Gemisch mit dem Schleppmittel destillativ unter thermisch schonenden Bedingungen bei einem Druck von $p = 4,0$ kPa (30 Torr), vorzugsweise in einem Dünnschichtverdampfer, abgetrennt und im nächsten Ansatz als Acetylierungsmittel eingesetzt.

In einem folgenden Verfahrensschritt wird ebenfalls unter thermisch schonenden Bedingungen bei einem Druck von $p = 1,3$ kPa (10 Torr), vorzugsweise in einem Dünnschichtverdampfer, das Triacetin destillativ abgetrennt.

Der verbleibende Destillationsrückstand, ein Gemisch aus Glycerolester und dem Katalysator, kann in den Prozeß zurückgeführt werden.

Dieses Verfahren vermeidet den Anfall von Essigsäure als Ab- oder Nebenprodukt, sichert kurze Reaktionszeiten und den mehrfachen Wiedereinsatz des Katalysators bei hohen Ausbeuten (mindestens 94 % d. Th., bezogen auf Glycerol) mit einem hohen Estergehalt (mindestens 99 Ma.-% Triacetin) und ist somit materialökonomisch und umweltfreundlich.

Das nach diesem Verfahren hergestellte Triacetin ist für technische Zwecke, z. B. als Härterkomponente für bestimmte Formsandbinder, einsetzbar. Um den höheren Qualitätsansprüchen der Pharmazie, der Lebens- und Genussmittelindustrie zu genügen, muß es durch spezielle Operationen gereinigt werden.

Ausführungsbeispiele

1. 100 g Glycerol werden mit 196 g Essigsäure, 3 g konzentrierter Schwefelsäure und 140 g Toluol in einem Sulfierkolben mit aufgesetzter Füllkörperkolonne, gefüllt mit 4x4x0,4-mm-Metallwendeln (Kolonnendurchmesser 25 mm, Schütt Höhe 600 mm), bei einem Druck von $p = 0,101$ MPa (760 Torr) auf Siedetemperatur erhitzt.

Bei einem Rücklaufverhältnis von 3...5 stellt sich eine Kopftemperatur von $84,1^{\circ}\text{C}$ ein. Nach 1,5 Std. haben sich im Phasentrenngefäß 29,4 ml Wasser (50 %iger Umsatz, bezogen auf Glycerol) abgeschieden. Die Sumpftemperatur ist inzwischen auf 124°C angestiegen. Die Schleppmittelrektifikation wird nun abgebrochen, und innerhalb 15 min werden ohne

zusätzliche Kühlung 167 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Dann werden bei einem Druck von $p = 4,0$ kPa (30 Torr) 338 g eines Toluol/Essigsäure-Gemisches abdestilliert, die für weitere Acetylierungsansätze verwendet werden.

Die Fortführung der Destillation bei einem Druck von $p = 1,3$ kPa (10 Torr) ergibt ein Destillat von 202 g Triacetin (95 % Ausbeute, bezogen auf Glycerol unter Berücksichtigung der Kreislaufmenge Triacetin) mit einem Triacetin-Gehalt von mind. 99 Ma.-%. Der verbleibende Destillationsrückstand wird im folgenden Ansatz als Katalysator eingesetzt.

2. Analog 1, nur unter Verwendung der in Beispiel 1 zurückgewonnenen 338 g Toluol/Essigsäure - Gemisch an Stelle der reinen Stoffe Toluol und Essigsäure, sowie von 29 g Destillationsrückstand aus dem vorangegangenen Ansatz (Beispiel 1) als Katalysator an Stelle der konzentrierten Schwefelsäure.

Man erhält 225 g Triacetin (95 % Ausbeute, bezogen auf Glycerol) mit einem Triacetingehalt von mind. 99 Ma.-%.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Triacetin durch Umsetzung von Glycerol mit Essigsäureanhydrid im Molverhältnis 1 : 1,5 in Anwesenheit eines sauren Katalysators, vorzugsweise Schwefelsäure, bei einer Reaktionstemperatur zwischen 100 und 125 °C, gekennzeichnet dadurch, daß in einem ersten Teilschritt des Verfahrens Glycerol und Essigsäure im Molverhältnis 1 : 3 zur Reaktion gebracht werden, die Umsetzung bis zu 50 % unter ständiger Wasserentfernung aus dem Reaktionsgemisch mittels Schleppmittelrektifikation vollzogen wird, und in einem zweiten Teilschritt die Umsetzung mit 1,5 Molen Essigsäureanhydrid bis zum vollständigen Umsatz gebracht wird und die im zweiten Teilschritt entstehenden 1,5 Mole Essigsäure gemeinsam mit den nicht verbrauchten 1,5 Molen Essigsäure des ersten Teilschrittes aus dem Reaktionsgemisch destillativ abgetrennt und in den ersten Teilschritt des Folgeansatzes wiedereingesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das gewählte Schleppmittel ein Alkan, Cycloalkan, Aromat, Halogenkohlenwasserstoff oder ein Gemisch aus diesen Stoffen ist und dazu ein solcher Systemdruck im ersten Teilschritt gewählt wird, daß beim vorgegebenen Schleppmittel die Reaktionstemperatur zwischen 100 und 125 °C eingehalten wird, und daß das entstehende Wasser in einer für die Trennung des Systems Wasser/Schleppmittel/Essigsäure dimensionierten und in das Reaktorsystem integrierten Kolonne rektifikativ während des ersten Teilschrittes bei gleichzeitiger Rückführung der schleppmittelreichen Phase auf den Kolonnenkopf abgetrennt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die thermische Belastung des temperaturempfindlichen Triacetins in den destillativen Trennoperationen zur Rückgewinnung des Essigsäure/Schleppmittel-Gemisches sowie zur Trennung des Triacetins vom Katalysator während der

Aufarbeitung durch den Einsatz eines Dünnschichtverdampfers
gering gehalten wird.

4. Verfahren nach Punkt 1, 2 und 3, gekennzeichnet dadurch,
daß der nach Anspruch 3 verbleibende Destillationsrück-
stand wiederholt als Katalysator für den jeweiligen Folge-
ansatz eingesetzt werden kann.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.